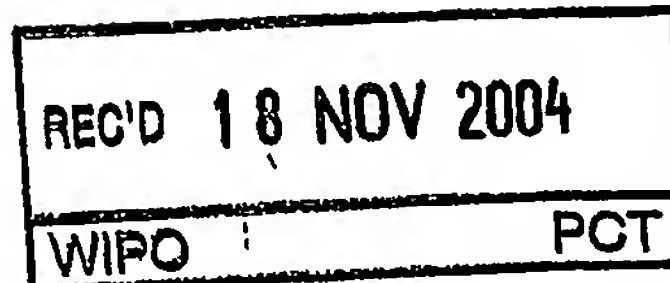


29. 9. 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年10月 6日

出願番号
Application Number: 特願2003-347542
[ST. 10/C]: [JP 2003-347542]

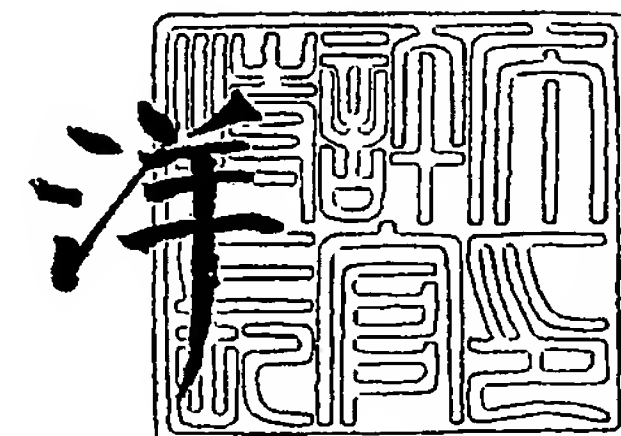
出願人
Applicant(s): 日東電工株式会社
株式会社カネカ

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 A6082
【提出日】 平成15年10月 6日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C09J 7/02
C09J157/00

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内
【氏名】 濱田 昌志

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内
【氏名】 木之下 隆士

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内
【氏名】 古森 研二

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県神戸市垂水区塩屋町 6 丁目 3 1 - 1 7
【氏名】 上田 和彦

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県高砂市梅井 2 丁目 3 - 1 5
【氏名】 幸光 新太郎

【特許出願人】
【識別番号】 000003964
【氏名又は名称】 日東電工株式会社

【特許出願人】
【識別番号】 000000941
【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100080791
【弁理士】
【氏名又は名称】 高島 一
【電話番号】 06-6227-1156

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 006965
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9006506

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

支持体と、前記支持体に積層してなる粘着剤層とを有する皮膚貼付用の粘着シートであって、

上記粘着剤層は、下記 (A) ~ (C) を含有する粘着剤組成物を硬化してなるものである、皮膚貼付用の粘着シート。

(A) 末端に少なくとも 1 個のアルケニル基を有するポリエーテル系重合体、

(B) 分子中に 1 ~ 10 個のヒドロシリル基を有する化合物、

(C) ヒドロシリル化触媒。

【請求項 2】

重合体 (A) が下記式 (1) または (2) で表されるアルケニル基を有するポリエーテル系重合体であり、

(1) $H_2C=CH(R^1)-$

(2) $HC(R^1)=CH-$

(式中、 R^1 は水素原子または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基である)、

触媒 (C) が強酸の共役塩基を配位子として含まない白金錯体である、

請求項 1 記載の粘着シート。

【請求項 3】

上記 R^1 が水素原子またはメチル基である、請求項 2 記載の粘着シート。

【請求項 4】

上記白金錯体が白金-ビニルシロキサン錯体である、請求項 2 または 3 記載の粘着シート。

【請求項 5】

上記白金-ビニルシロキサン錯体が、白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体または白金-1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン錯体である、請求項 4 記載の粘着シート。

【請求項 6】

重合体 (A) の主鎖がポリオキシプロピレンである、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の粘着シート。

【請求項 7】

サイズ排除クロマトグラフィーで測定した上記重合体 (A) のポリスチレン換算数平均分子量が 3000 ~ 50000 である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の粘着シート。

【請求項 8】

上記粘着剤層に占めるトルエン不溶成分の割合が 10 ~ 50 重量%である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の粘着シート。

【請求項 9】

粘着剤層の厚み換算 50 μm 、温度 40 $^{\circ}C$ 、相対湿度 30 % の条件下で測定した時の透湿度が、800 $g/m^2 \cdot 24$ 時間以上である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の粘着シート。

【請求項 10】

人体の皮膚に貼付し、6 時間後に 300 $mm/分$ の剥離速度、180 度の剥離角度で剥離した時の引張り応力が 0.3 ~ 3.0 $N/20 mm$ の範囲であり、かつ剥離した時の角質剥離面積率が、30 % 以下である、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の粘着シート。

【書類名】明細書

【発明の名称】皮膚貼付用の粘着シート

【技術分野】

【0001】

本発明は、医療分野で使用される皮膚貼付用の粘着シートに関する。

【背景技術】

【0002】

サージカルテープや絆創膏、創傷治癒用のフィルムドレッシング材、あるいは心電図測定用の電極固定用ベース材等のように、医療分野では種々の形態で粘着シートが用いられている。従来の医療用粘着シートに用いられている粘着剤はアクリル系重合体からなっているものが多い。アクリル系重合体は、有機溶剤等を用いて粘度を調節した後に、例えば支持体基材や剥離紙へ塗布されるのが一般的である。粘度調節に使用した有機溶剤等は、塗布後に揮発除去される。このとき、有機溶剤の揮発除去が十分に行われず（乾燥不足）、有機溶剤が粘着剤中に残留してしまうことがある。絆創膏などといった粘着剤が人体に直接接触するような形態の粘着シートにおいて、上記乾燥不足になると、粘着剤中に残留した有機溶剤が皮膚から体内に吸収されて発疹等の炎症を引き起こすことがある。また乾燥工程において揮発除去された有機溶剤は、環境汚染の原因となったり、作業者の健康・安全をおびやかすことが懸念される。

【0003】

一方、従来の無溶剤型粘着テープの製造方法としては、ホットメルト粘着剤を加熱・混練・溶融して基材上に塗工するホットメルト法、エマルジョン粘着剤を基材に塗布して乾燥させるエマルジョン法、熱重合性モノマー液を加熱バレル中で加熱・混練・重合させながら基材上に押出し塗布する押出し重合法、光重合性モノマー液を基材に塗布後イナート雰囲気中で光照射して重合させる光重合法等が知られている。これらは作業性（光照射用の装置の導入、反応時間）、コストなどの観点から、また、皮膚への粘着性、刺激性や糊残りなどの粘着性能の観点から、未だ十分なものではなく、絆創膏等の医療用の粘着シートに好適に用いるものはなかった。

【0004】

無溶剤型の粘着剤の一例として、オキシアルキレン系重合体を用いる粘着剤である、ウレタン架橋を用いた粘着剤が知られている（特許文献1、2）。前記粘着剤は、皮膚への粘着性、透湿性、吸水性等に優れた特性を有することが報告されているがウレタン架橋を用いるため、硬化速度の調整が困難であったり、未反応のイソシアネートが有する毒性が危惧される。

【特許文献1】特開平7-310066号公報

【特許文献2】特開2002-60456号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、有機溶剤を用いずに形成することができ、皮膚への接着性が良好で、皮膚刺激性及び角質損傷が極めて軽微な粘着剤層を有する、皮膚貼付用の粘着シートを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を行った結果、以下のような特徴を有する本発明を完成した。

〔1〕支持体と、前記支持体に積層してなる粘着剤層とを有する皮膚貼付用の粘着シートであって、

上記粘着剤層は、下記（A）～（C）を含有する粘着剤組成物を硬化してなるものである、皮膚貼付用の粘着シート、

（A）末端に少なくとも1個のアルケニル基を有するポリエーテル系重合体、

(B) 分子中に 1～10 個のヒドロシル基を有する化合物、

(C) ヒドロシル化触媒。

[2] 重合体 (A) が下記式 (1) または (2) で表されるアルケニル基を有するポリエーテル系重合体であり、

(1) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)-$

(2) $\text{HC}(\text{R}^1)=\text{CH}-$

(式中、 R^1 は水素原子または炭素数 1～10 の炭化水素基である)、

触媒 (C) が強酸の共役塩基を配位子として含まない白金錯体である、上記 [1] 記載の粘着シート。

[3] 上記 R^1 が水素原子またはメチル基である、上記 [2] 記載の粘着シート。

[4] 上記白金錯体が白金-ビニルシロキサン錯体である、上記 [2] または [3] 記載の粘着シート。

[5] 上記白金-ビニルシロキサン錯体が、白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体または白金-1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン錯体である、上記 [4] 記載の粘着シート。

[6] 重合体 (A) の主鎖がポリオキシプロピレンである、上記 [1]～[5] のいずれかに記載の粘着シート。

[7] サイズ排除クロマトグラフィーで測定した上記重合体 (A) のポリスチレン換算数平均分子量が 3000～50000 である、上記 [1]～[6] のいずれかに記載の粘着シート。

[8] 上記粘着剤層に占めるトルエン不溶成分の割合が 10～50 重量%である、上記 [1]～[7] のいずれかに記載の粘着シート。

[9] 粘着剤層の厚み換算 50 μm 、温度 40℃、相対湿度 30% の条件下で測定した時の透湿度が、800 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24$ 時間以上である、上記 [1]～[8] のいずれかに記載の粘着シート。

[10] 人体の皮膚に貼付し、6 時間後に 300 $\text{mm}/\text{分}$ の剥離速度、180 度の剥離角度で剥離した時の引張り応力が 0.3～3.0 $\text{N}/20 \text{mm}$ の範囲であり、かつ剥離した時の角質剥離面積率が、30% 以下である、上記 [1]～[9] のいずれかに記載の粘着シート。

【発明の効果】

【0007】

本発明の粘着シートは良好な粘着特性を発現する。すなわち、粘着成分として主ポリマー以外の粘着付与樹脂、軟化剤、吸水性樹脂等の添加成分を使用しなくても、またそれらを低減しても、本発明の粘着シートは優れた接着性能を発揮する。本発明の粘着シートに用いる基材 (支持体) は、透湿性を有するものから有さないものまで用途に合わせて自由に選択することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

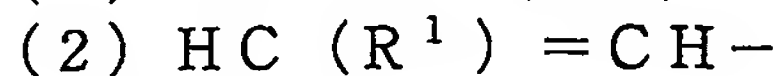
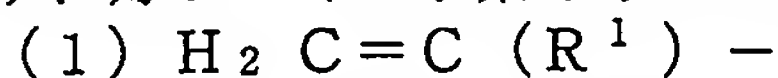
本発明の粘着シートは、支持体と粘着剤層とを有する。このうち、粘着剤層は、上記重合体 (A)、化合物 (B) および触媒 (C) を含有する粘着剤組成物を硬化してなるものである。

【0009】

重合体 (A) は、末端に少なくとも 1 個のアルケニル基を有するポリエーテル系重合体である。アルケニル基とは、ヒドロシル化反応に対して活性のある炭素-炭素二重結合を含む基であれば特に制限されるものではない。アルケニル基としては、炭素数が好ましくは 2～20 個、より好ましくは 2～4 個の脂肪族不飽和炭化水素基 (例: ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等)、炭素数が好ましくは 3～20 個、より好ましくは 3～6 個の環式不飽和炭化水素基 (例: シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等)、メタクリル基等が挙げられる。

【0010】

合成反応上、容易に行える点から、好ましいアルケニル基には、以下の(1)、(2)が挙げられる。下記式において、 R^1 は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基であり、好ましくは水素原子またはメチル基である。



【0011】

重合体(A)は、1分子中に平均して少なくとも1個、好ましくは1～5個、より好ましくは1～3個、さらに好ましくは1～2個のアルケニル基を有する。重合体(A)1分子中のアルケニル基の数が平均して1個未満では硬化性が不十分になり、また1分子中に含まれるアルケニル基の数が多すぎると網目構造が密になるため、粘着特性が低下する傾向にある。

【0012】

重合体(A)の基本骨格たるポリエーテル系重合体の典型例としては、一般式($-\text{R}^2-\text{O}-$)で表される繰り返し単位からなるポリオキシアルキレン系重合体が挙げられる。ここで、 $-\text{R}^2-$ は、2価のアルキレン基である。入手上、作業性の点から、好ましい重合体(A)の主鎖はポリオキシプロピレンである(すなわち、上記 $-\text{R}^2-$ が $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ である)。上記ポリエーテル系重合体は、1種類の繰り返し単位からなるものであっても、複数の繰り返し単位からなるものであってもよい。上記ポリエーテル系重合体は、直鎖状の重合体であってもよいし、分岐を有する重合体であってもよい。

【0013】

重合体(A)のアルケニル基以外の部分はすべてポリエーテル骨格からなることが好ましいが、それ以外の構造単位を含んでいてもよい。その場合、重合体(A)に占めるポリエーテル骨格の総和は好ましくは80重量%以上であり、より好ましくは90重量%以上である。

【0014】

室温での作業性がよく、良好な粘着特性が得られる点から、重合体(A)の分子量は、数平均で3000～50000が好ましく、6000～50000がより好ましく、10000～30000が特に好ましい。数平均分子量が3000未満のものでは、得られる硬化物が脆くなる傾向があり、逆に数平均分子量が50000を超えると、高粘度になって作業性が低下する傾向にある。上記分子量は、サイズ排除クロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算数平均分子量である。

【0015】

アルケニル基のポリエーテル系重合体への結合様式は特に限定はなく、アルケニル基の直接結合、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ウレタン結合、ウレア結合等が例示される。

【0016】

重合体(A)の製造方法は特に限定なく、例えば、ポリエーテル系重合体を得た後にアルケニル基を導入する方法が例示される。この場合、ポリエーテル系重合体は種々の公知の製造法を適用することができ、さらに市販のポリエーテル系重合体を用いてもよい。また、ポリエーテル系重合体にアルケニル基を導入する方法もまた公知であり、例えば、アルケニル基を有するモノマー(例: アリルグリシジルエーテル)とポリエーテル系重合体を合成するためのモノマーとを共重合させる方法や、官能基(例: 水酸基、アルコキシド基)を所望の部分(主鎖の末端等)に予め導入しておいたポリエーテル系重合体に、当該官能基に対して反応性を有する官能基とアルケニル基とを両方有する化合物(例: アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、アクリル酸クロライド等)を反応させる方法等が挙げられる。

【0017】

化合物(B)は、分子中に1～10個のヒドロシリル基を有する化合物である。ヒドロシリル基とは $\text{Si}-\text{H}$ 結合を有する基を意味する。本発明においては、同一ケイ素原子(

Si) に水素原子 (H) が 2 個結合している場合は、ヒドロシリル基 2 個と計算する。化合物 (B) の、ヒドロシリル基以外の化学構造は特に限定はない。滴定によって得られる SiH 基価から算出される化合物 (B) の数平均分子量は、好ましくは 400 ~ 3000 であり、より好ましくは 500 ~ 1000 である。数平均分子量が低すぎると加熱硬化時に揮発し易く、十分な硬化物が得られ難い傾向にあり、高すぎると硬化速度が遅くなる傾向にあるためである。

【0018】

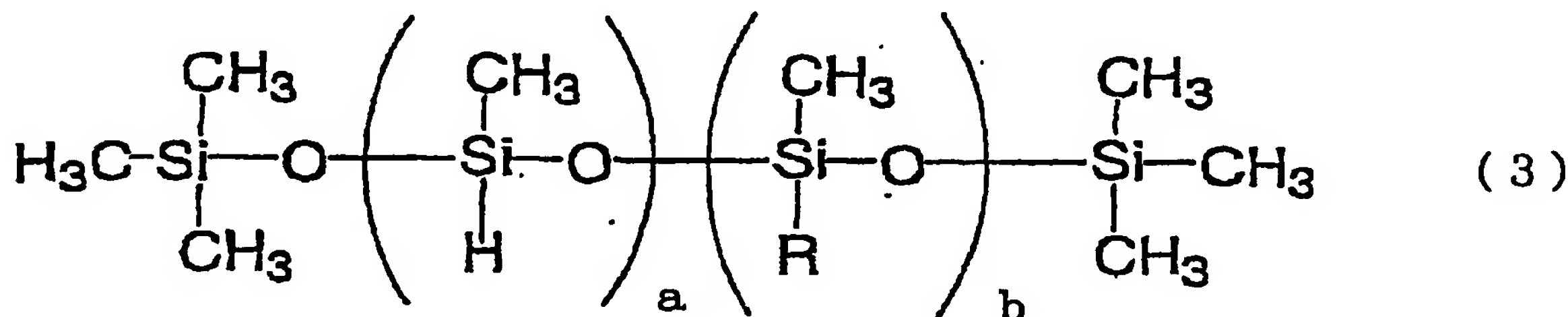
化合物 (B) 一分子に含まれるヒドロシリル基の個数は、1 ~ 10 個であり、好ましくは 2 ~ 8 個である。ヒドロシリル基が 2 個以上であれば、硬化の際に複数の重合体 (A) 分子を架橋することができ、粘着シートとして好ましい凝集力を発現し、皮膚へ貼付して剥離した時に糊残り等が起こり難くなる。但し、ヒドロシリル基の数が多すぎると、架橋が密になりすぎて、粘着シートとして皮膚粘着力、タック感等の粘着物性が低下しやすく、さらには B の安定性が悪くなり、そのうえ硬化後も多量のヒドロシリル基が硬化物中に残存し、皮膚刺激やボイドの原因となりやすい。なお、架橋の粗密は、重合体 (A) の主鎖たるポリエーテル部同士間の粗密に影響し、さらには粘着シート全体の透湿性にも影響を及ぼす。よって、粘着特性とのバランスを考慮して化合物 (B) のヒドロシリル基の数を選択すべきである。また化合物 (B) は単独で用いてもよいし、2 種類以上併用してもよい。化合物 (B) は、重合体 (A) と良好に相溶するものが好ましい。

【0019】

原材料の入手のし易さや、重合体 (A) への相溶性の面から、好適な化合物 (B) として、有機基で変性されたオルガノハイドロジェンシロキサンが例示される。オルガノハイドロジェンシロキサンの典型例は、下記 (3) で表される化合物である。

【0020】

【化1】



【0021】

上記 (3) の a の値が分子中のヒドロシリル基の数の数と一致する。a + b の値は特に限定はないが好ましくは 2 ~ 50 である。R は主鎖の炭素数が 2 ~ 20 の炭化水素基である。上記 (3) の化合物は、未変性のメチルハイドロジェンシリコーンを変性して R を導入することにより得ることができる。未変性のメチルハイドロジェンシリコーンとは、上記 (3) において R が全て H である化合物に相当し、株式会社シーエムシー発行 (1990. 1. 31) の「シリコーンの市場展望—メーカー戦略と応用展開—」にも記載されているように、各種変性シリコーンの原料として用いられている。R の導入のための有機化合物としては、α-オレフィン、スチレン、α-メチルスチレン、アリアルアルキルエーテル、アリアルアルキルエステル、アリルフエニルエーテル、アリルフエニルエステル等が挙げられる。変性のために加える上述の有機化合物の量によって、変性後の分子中のヒドロシリル基の数を調節することができる (実施例参照)。

【0022】

粘着剤層を形成するための粘着剤組成物における重合体 (A) と化合物 (B) の量の比は、重合体 (A) に由来するアルケニル基の総量に対する、化合物 (B) に由来するヒドロシリル基の総量によって表現される。粘着剤組成物中のアルケニル基の総量 1 mol あたりのヒドロシリル基の総量の大小によって、硬化後の架橋密度の高低がきまる。適度な

粘着性付与と糊残りの減少等とのバランスを考慮すると、アルケニル基の総量 1mol あたりのヒドロシリル基の総量は、好ましくは $0.3 \sim 0.8\text{mol}$ であり、より好ましくは $0.4 \sim 0.7\text{mol}$ である。

【0023】

触媒 (C) 成分であるヒドロシリル化触媒としては特に限定されず、ヒドロシリル化反応を促進するものであれば任意のものを使用できる。具体的には、塩化白金酸、白金-ビニルシロキサン錯体 (例えば、白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3, -テトラメチルジシロキサン錯体や白金-1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン錯体)、白金-オレフィン錯体 (例えば、 $\text{Pt}_x (\text{ViMe}_2 \text{SiOSiMe}_2 \text{Vi})_y$ 、 $\text{Pt} [(\text{MeViSiO})_4]_z$ (但し、 x 、 y 、 z は正の整数を示す)) 等が例示される。これらのうちでも、触媒の活性の点からは、強酸の共役塩基を配位子として含まない白金錯体触媒が好ましく、白金-ビニルシロキサン錯体がより好ましく、白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3, -テトラメチルジシロキサン錯体または白金-1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン錯体が特に好ましい。

【0024】

触媒 (C) の量は特に制限はないが、重合体 (A) によるアルケニル基の総量 1mol に対して、好ましくは $10^{-8} \sim 10^{-1}\text{mol}$ であり、より好ましくは $10^{-6} \sim 10^{-3}\text{mol}$ である。上記範囲内であれば、適切な硬化速度、安定な硬化性、必要なポットライフの確保等が達成し易くなる。

【0025】

粘着剤層の形成のための粘着剤組成物には、上記 (A) ~ (C) の以外の成分を含んでもよい。それらの成分としては、粘着付与剤、接着付与剤、化合物 (B) のための貯蔵安定剤さらにその他の成分が挙げられる。

【0026】

粘着付与剤、接着付与剤としては、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、キシレンフェノール樹脂、シクロペンタジエン-フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、フェノール-変性石油樹脂、ロジンエステル樹脂、低分子量ポリスチレン系樹脂、テルペン樹脂などが挙げられる。粘着特性を良好にするためにこれらを用いる場合には、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これら粘着付与剤、接着付与剤を用いる場合の使用量は、重合体 (A) と化合物 (B) の合計量 100 重量部に対して、好ましくは $10 \sim 100$ 重量部、より好ましくは $15 \sim 50$ 重量部である。使用量が多すぎると、粘着剤層の透湿性が低下するので好ましくない。

【0027】

化合物 (B) のための貯蔵安定剤としては、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、錫系化合物、有機過酸化物などが例示される。貯蔵安定剤は、化合物 (B) におけるヒドロシリル基 (Si-H 基) の Si-OH 基への転化 (長時間の放置や湿分の混入に起因する) を抑制し、塗工のポットライフを向上させることができる。貯蔵安定剤の配合量は、化合物 (B) に起因して粘着剤組成物に含まれるヒドロシリル基の総量 1mol に対して、好ましくは $10^{-6} \sim 10^{-1}\text{mol}$ である。

【0028】

粘着剤層を形成するための粘着剤組成物には、粘着剤層の耐水性、耐汗性、吸水性などの向上のための水溶性有機ポリマーや吸水性ポリマーを添加してもよいし、さらにその他可塑剤、軟化剤、充填剤、顔料、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、抗菌剤などを配合してもよい。このとき有機溶剤は使用しないことが好ましいが、その使用を否定するものではない。

【0029】

本発明の粘着シートにおける粘着剤層は、上述した粘着剤組成物を硬化してなるものである。ここで、硬化とは、加熱により重合体 (A) と化合物 (B) とでヒドロシリル化反

応を行わせることをいう。硬化条件としては、40～180℃で1～60分間放置することが例示される。硬化をより完全にしたい場合には、さらに40～80℃にて数日間放置しておいてもよい。硬化の程度は、粘着剤層に占めるトルエン不溶成分の割合（重量％）で表現することができる。トルエン不溶成分とは、トルエンに7日間浸しても溶けない成分をいい、上記割合を求める具体的実験手順は実施例の項にて述べる。好ましくは、粘着剤層に占めるトルエン不溶成分の割合は10～50重量％である。この範囲であれば、粘着剤組成物が、完全に硬化していようが、なかろうが、得られる粘着シートを皮膚貼付後剥離した際に、皮膚に粘着剤が残留するようないわゆる凝集破壊が起きにくくなる。上記トルエン不溶成分の割合は、上述した重合体（A）と化合物（B）の量の比（アルケニル基の総量とヒドロシリル基の総量との比）や、硬化条件によって制御し得る。

【0030】

硬化の際の粘度は、好ましくは10～1000 Pa・sである。この粘度は（A）～（C）成分の量の比や上述した化合物（B）のための貯蔵安定剤に種類・量によって制御し得る。この粘度を上昇させる手段としては以下のことが例示される。

- ・粘着剤の塗工温度を低下させる。
- ・重合体（A）に少量の化合物（B）を加え、プレゲル化させる。

【0031】

本発明の粘着シートに用いる支持体は、硬化前の粘着剤組成物を保持し得るものであれば特に限定はない。支持体の材料としては、ポリエーテルウレタン等のウレタン系ポリマー、ポリエーテルアミド等のアミド系ポリマー、ポリアクリレート等のアクリル系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のオレフィン系ポリマー、ポリエーテルポリエステル等のエステル系ポリマー等が例示される。支持体は、単層であっても複数の層からなる積層体でもよく、積層体の場合には、各層が同一材料かなるものでも、異なる種類の材料からなるものでもよい。皮膚貼付中に蒸れ等が生じないように、基材の材料を、不織布、織布等の布、水蒸気透過性のポリマーシートから選択することが好ましい。さらには同じ理由で基材に適宜穿孔を設けてもよい。基材の厚みは特に限定されず、目的や用途に応じて適宜選択することができ、10～5000 μmが例示される。なお本発明の粘着シートとは、略板状のものを広く包含し、所謂「シート」のみならず、「フィルム」と称し得るものも含む。

【0032】

支持体への粘着剤層の積層方法は特に限定されず、例えば、支持体の一方の面に上記粘着剤組成物を塗工した後に上述の条件で硬化させる方法や、予め離型剤を施したシート（剥離シート）に上記粘着剤組成物を塗工して硬化した後に支持体を貼りあわせる方法が挙げられる。離型剤としてはシリコン系、オレフィン系、フッ素系等の各種離型剤が公知であり、適宜使用することができる。中でも、コストや剥離性確保の面からオレフィン系や無溶剤付加硬化型シリコン系の離型剤が好ましい。

【0033】

粘着剤層の厚さは特に限定なく、例えば10～5000 μmでもよい。

【0034】

本発明の皮膚貼付用の粘着シートは、人体の皮膚（背中）に貼付し、6時間後に300 mm/分の剥離速度、180度の剥離角度で剥離した時の引張り応力が、好ましくは0.3～3.0 N/20 mmであり、より好ましくは0.6～1.5 N/20 mmであり、かつ、剥離した時の角質剥離面積率は、好ましくは30％以下、より好ましくは0～10％である。皮膚から剥離した時の引張り応力がかかる範囲内であれば、十分な皮膚粘着力を有し、かつ、皮膚への損傷を与えずに剥離することができ、さらに、繰り返し貼付しても一定の粘着力を呈するからである。上記引張り応力の値を向上させるための指針としては、粘着剤の架橋間分子量を大きくしたり、架橋密度を低下させたり、粘着シート全体の透湿度を高めたりすること等が挙げられ、これらの逆の指針は、上記引張り応力の値を下げるための指針となる。また、上記角質剥離面積率の値を下げるための指針としては、粘着シート全体の透湿度を高めたり、架橋密度を大きくすること等が挙げられる。

【0035】

本発明の皮膚貼付用の粘着シートは粘着剤層の厚み換算 $50\mu\text{m}$ 、温度 40°C 、相対湿度 30% の条件下で測定した時の透湿度は、好ましくは $800\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{時間}$ 以上であり、より好ましくは $800 \sim 3000\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{時間}$ である。粘着シート全体の透湿度がこの範囲にあれば、皮膚に長時間貼付しても蒸れやかぶれを防ぐことができるからである。この透湿度の具体的な測定手順は後述する。粘着シートの透湿度は、当然、支持体の材質・構造等にも依存するが、上述した粘着剤組成物の使用により、上記好ましい透湿度を得ることができる支持体の選択の幅が広がる。粘着シートの透湿度を向上させるための指針としては、粘着剤の架橋密度を高めたり、重合体 (A) 中のポリエーテルユニットの割合を大きくすること等が挙げられる。

【0036】

「皮膚貼付用の」粘着シートは、病気、怪我の治療、予防、健康状態の診断、皮膚面へのカテーテル等の固定等のために皮膚に貼付されるシート全般を意味する。当該粘着シートはさらに薬効成分を含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。そのような皮膚貼付用の粘着シートの具体例としては、サージカルテープや絆創膏、創傷治療用のフィルムドレッシング材、スポーツテープあるいは心電図測定用の電極固定用ベース材等が挙げられるがこれらに限られない。

【実施例】

【0037】

以下、実施例を示すことで、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、本発明の技術的思想を逸脱しない範囲内で種々の応用が可能である。

【0038】

(重合体 A-1 の合成)

複合金属シアン化物錯体触媒 (亜鉛ヘキサシアノコバルテート) を用いて苛性アルカリを触媒に用いた重合により、数平均分子量が 3000 のオキシプロピレン重合体グリコールを得た。そのオキシプロピレン重合体グリコールを開始剤として、プロピレンオキシドを重合してオキシプロピレン重合体を得た。このオキシプロピレン重合体を、特開平 $5-117521$ 号公報の合成例 1 の方法に供して、数平均分子量 28000 の重合物を得た。この重合物に対して、ナトリウムメチラートの 28% メタノール溶液と塩化アリルを使用して末端をアリル基に変換した後、脱塩精製して、1 分子中に概ね 2 個のアリル基末端を有するポリオキシアルキレン重合体 (重合体 A-1) を得た。得られた重合体のアリル末端基量は $0.12\text{mmol}/\text{g}$ であった。

【0039】

(重合体 A-2 の合成)

特開平 $5-117521$ 号公報、比較合成例 1 の方法に準じて苛性アルカリを触媒に用いた重合により、数平均分子量が 3000 のオキシプロピレン重合体グリコールを得た。このオキシプロピレン重合体グリコールとアルカリとジハロメタンとを、分子鎖延長反応に供し、さらに、塩化アリルにより末端をアリル基に変換した後、脱塩精製することで重合体 A-2 を得た。この重合体の、GPC による数平均分子量は 13800 であり、1 分子中有するアリル末端は概ね 2 個であった。重合体 A-2 の重量あたりのアリル末端基量は $0.24\text{mmol}/\text{g}$ であった。

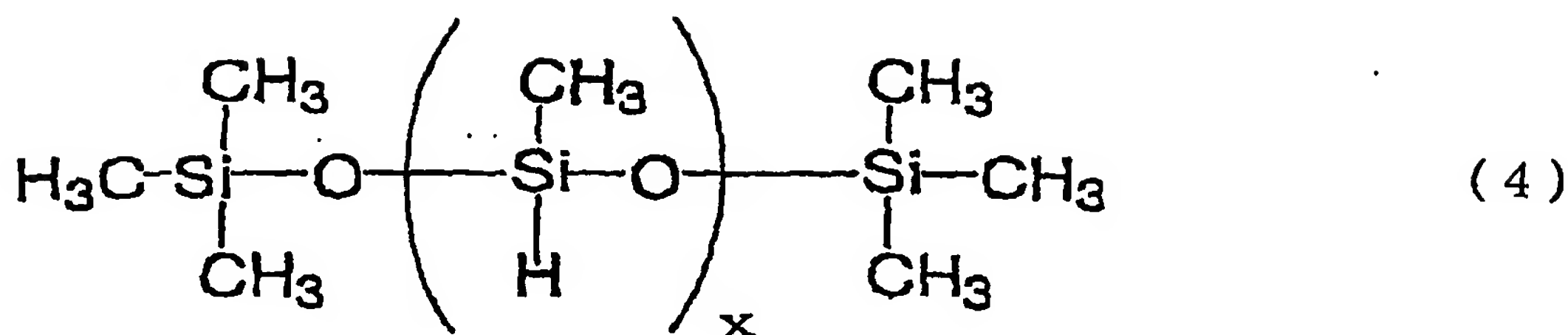
【0040】

(化合物 B-1 の合成)

下記式 (4) で表されるメチルヒドロジェンシリコーン (式中、 x は平均 5 である) に白金触媒存在下、全ヒドロシル基量の 0.6 当量の α -メチルスチレンを添加し、1 分子中に平均 2 個のヒドロシル基を有する化合物 (化合物 B-1) を得た。この化合物のヒドロシル基含有量は $2.5\text{mmol}/\text{g}$ であった。

【0041】

【化2】



【0042】

(化合物B-2の合成)

上記式(4)で表されるメチルヒドロジェンシリコーン(式中、 x は平均5である)に白金触媒存在下、全ヒドロシル基量の0.4当量の α -メチルスチレンを添加し、1分子中に平均3個のヒドロシル基を有する化合物(化合物B-2)を得た。この化合物のヒドロシル基含有量は4.1 mmol/gであった。

【0043】

(化合物B-3の合成)

上記式(4)で表されるメチルヒドロジェンシリコーン(式中、 x は平均10である)に白金触媒存在下、全ヒドロシル基量の0.5当量の α -メチルスチレンを添加し、1分子中に平均5個のヒドロシル基を有する化合物(化合物B-3)を得た。この化合物のヒドロシル基含有量は4.2 mmol/gであった。

【0044】

(実施例1~12)

所定量の重合体A-1またはA-2に、所定量の化合物B-1、B-2またはB-3を加えて(これらの組合わせ、量は表1参照)、ヒドロシル化触媒である白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体(3重量%白金イソプロパノール溶液)100 μ l、マレイン酸ジメチル23mgを十分に混合して粘着剤組成物を得た。この粘着剤組成物を室温にしてシリコーン剥離処理を施した剥離紙の処理面上に、硬化後の厚みが50 μ mになるように塗工して、130℃で3分間硬化させて粘着剤層を形成した。次に硬化した粘着剤層の上に、支持体としてポリエステル系不織布(坪量35g/m²)を120℃で5kg/cm²、速度2m/minの条件にてラミネートした。このようにして、粘着シートを作製した。

【0045】

(比較例1)

アクリル酸イソノニル65部、アクリル酸2-メトキシエチル30部、アクリル酸5部を共重合させて得られたアクリル共重合体物100部をトルエン200部中に溶解させて均一な医療用粘着剤の溶液を作製した。この溶液を剥離処理を施した剥離シートの剥離処理面に乾燥後の厚みが50 μ mになるように塗工して、110℃、3分の条件で乾燥させたのち、支持体である不織布(上記実施例のものと同一)に転写して粘着シートを得た。

【0046】

【表 1】

	重合体 (A) (種類、g)	化合物 (B) (種類、g)	SiH基／アリル基 (モル比)	粘着付与樹脂 (g)
実施例 1	A-1、100	B-1、2.4	0.5	0
実施例 2	A-1、100	B-1、2.9	0.6	0
実施例 3	A-1、100	B-1、3.4	0.7	20
実施例 4	A-1、100	B-2、1.5	0.5	0
実施例 5	A-1、100	B-2、1.8	0.6	0
実施例 6	A-1、100	B-2、2.1	0.7	20
実施例 7	A-1、100	B-3、1.4	0.5	0
実施例 8	A-1、100	B-3、1.7	0.6	0
実施例 9	A-1、100	B-3、2.0	0.7	20
実施例 10	A-2、100	B-1、4.9	0.5	40
実施例 11	A-2、100	B-2、3.0	0.5	40
実施例 12	A-2、100	B-3、2.9	0.5	40
比較例 1	(アクリル系)			

【0047】

(粘着剤層中の溶媒 (トルエン) 不溶成分の割合)

各粘着シートから、粘着剤を 0.5 g 採取し、正確に重量 (W₁) を精秤した。次にそのサンプルをトルエン 50 g 中に常温で 7 日間抽出し、その残渣 (トルエン不溶分) をポリテトラフルオロエチレン製多孔質膜 (平均孔径 0.2 μm、日東電工 (株) 製、NTF 膜) で濾別し、乾燥させた。乾燥後の粘着剤の重量 (W₂) を精秤して、次式により溶媒 (トルエン) 不溶分の重量%を求めた。

溶媒不溶分 (重量%) = (W₂ × 100) / (W₁)

【0048】

(皮膚粘着力 (引張り応力))

幅 2 0 mm に切断した粘着シートをボランティア 5 人の背中に貼付し、重さ 1 k g のローラーを 1 往復させて圧着させた。6 時間経過後、粘着シートを引き剥がして、その際の剥離力 (引張り応力) を測定した。ただし測定には (株) 島津製作所製の引張試験機「オートグラフ A G S - 1 0 0 D」を用い、室温 2 3 ℃、相対湿度 6 5 % の条件の下、引張速度 3 0 0 mm / 分、剥離角度 1 8 0 ° で、引張応力 (N / 2 0 mm) を測定した。ボランティア 5 人の引張り応力の平均値を算出した。また剥離後の粘着剤層の破壊形態が、凝集破壊または界面破壊のどちらかであることを、肉眼で観察した。

【 0 0 4 9 】

(透湿度)

内径 4 0 mm、高さ 4 0 mm の円筒状のガラス製容器に 1 0 m l の蒸留水を入れ、この容器の口に、直径 5 0 mm の円形に裁断した粘着シートを、粘着剤層を下向きにして貼付し、固定した。粘着シートを貼付した容器全体の重量 (W_3) を測定した後、これを 4 0 ℃、相対湿度 3 0 % の恒温恒湿器中に入れて、2 4 時間放置した。2 4 時間経過後の重量 (W_4) を測定し、以下の式により透湿度を算出した。

$$\text{透湿度 (g / m}^2 \cdot 24 \text{ h)} = (W_4 - W_3) / (0.02 \times 0.02 \times \pi)$$

【 0 0 5 0 】

(皮膚刺激性)

皮膚粘着力の測定において使用した、剥離後の粘着シートを用いて、角質剥離量の測定を行った。すなわちボランティアの背中から剥離したサンプルシートを、和光純薬工業 (株) 製の角質染色液 (Gentian Violet 1 %、Brilliant Green 0. 5 %、蒸留水 9 8. 5 %) に約 3 0 分浸漬して皮膚角質の染色を行った。その後、粘着シートを蒸留水で十分に洗浄した後、2 4 時間乾燥させた。乾燥後の粘着シートの粘着剤層面を、マイクロスコープを用いて観察し、画像解析を行って、角質剥離面積率を求めた。ただし、角質損傷面積率はボランティア 5 人の平均値を求めて、この値を示した。

【 0 0 5 1 】

各粘着シートにおける、以上の測定結果を表 2 にまとめた。

【 0 0 5 2 】

【表 2】

	トルエン不溶成分 (重量%)	透湿度 (g/m ² ・24h)	皮膚粘着力 (破壊形態、N/20mm)	角質損傷面積率 (%)
実施例 1	20	1000	界面、1.3	10
実施例 2	25	900	界面、1.1	10
実施例 3	30	1000	界面、0.5	5
実施例 4	25	900	界面、1.1	10
実施例 5	30	1000	界面、0.5	10
実施例 6	35	1000	界面、0.5	10
実施例 7	20	1500	界面、0.5	5
実施例 8	25	1100	界面、0.4	5
実施例 9	30	1000	界面、0.4	5
実施例 10	25	1200	界面、0.4	10
実施例 11	30	1200	界面、0.4	10
実施例 12	30	1800	界面、0.4	10
比較例 1	0	400	界面、1.5	80

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 有機溶剤を用いなしで形成することができ、皮膚への接着性が良好で、皮膚刺激性及び角質損傷が極めて軽微な粘着剤層を有する、皮膚貼付用の粘着シートを提供すること。

【解決手段】 支持体と、前記支持体に積層してなる粘着剤層とを有する皮膚貼付用の粘着シートであって、

上記粘着剤層は、下記 (A) ～ (C) を含有する粘着剤組成物を硬化してなるものである、皮膚貼付用の粘着シート。

(A) 末端に少なくとも 1 個のアルケニル基を有するポリエーテル系重合体、

(B) 分子中に 1 ～ 1 0 個のヒドロシリル基を有する化合物、

(C) ヒドロシリル化触媒。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 4 7 5 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 9 6 4]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 1 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
氏 名	日東電工株式会社

特願 2 0 0 3 - 3 4 7 5 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 9 4 1]

- | | |
|----------|--------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号 |
| 氏 名 | 鐘淵化学工業株式会社 |
| 2. 変更年月日 | 2 0 0 4 年 9 月 1 日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号 |
| 氏 名 | 株式会社カネカ |